

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-129252  
 (43)Date of publication of application : 16.05.1997

(51)Int.CI. H01M 8/02  
 H01M 4/86  
 H01M 4/88  
 H01M 4/90  
 H01M 8/12

(21)Application number : 07-287184 (71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD  
 (22)Date of filing : 06.11.1995 (72)Inventor : MATSUZAKI YOSHIO

## (54) HIGHLY DURABLE SOLID ELECTRLYTE FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a solid electrolyte fuel cell having high output density as well as good durability by reducing contact resistance between a solid electrolyte layer and an air electrode for a drop in the internal resistance of the battery.

**SOLUTION:** Regarding a solid electrolyte fuel cell made of a cell having an air electrode and a fuel electrode respectively laid on both sides of a solid electrolyte layer, and a separator stacked on top of each other alternately, a layer  $(CeO_2)_{1-x}(LnO_{1.5})_x$  is sandwiched between the solid electrolyte layer and the air electrode  $(La_{1-x}Ax)_y(Mn_{1-z}Bz)O_{3+\delta}$ . In this case, A stands for one of Sr, Ca, Ba and Y, or a combination of two or more of the elements, and B stands for one of Cr, Ni, Mg, Co, Zr, Ce, Fe and Al, or a combination of two or more of the elements. Furthermore, the value of (x) is between 0 and 0.5, and the value of (z) is between 0 and 0.5. Also, the value of (y) is between 0.7 and 1.2, and  $\delta$  stands for excess oxygen. Ln stands for one of Sm, La, Nd, Gd, Ho, Dy, Y and Yb, or a combination of two or more of the elements. Also, the value of X is between 0 and 0.5. The fuel cell is manufactured to satisfy each of the above-mentioned conditions.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.03.2001  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.07.2003  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

EXPRESS MAIL LABEL  
 NO.: EV 480 463 178 US

<http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAaciay9RDA409129252P...> 2006/01/13

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-129252

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) Int.Cl. <sup>o</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M	8/02		H 01 M 8/02	Z
				E
4/86			4/86	U
4/88			4/88	T
4/90			4/90	X

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

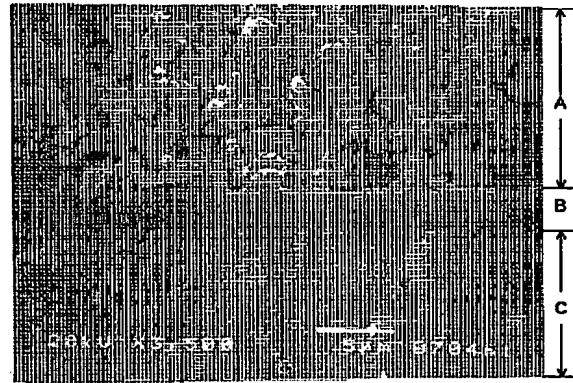
(21) 出願番号	特願平7-287184	(71) 出願人	000220262 東京瓦斯株式会社 東京都港区海岸1丁目5番20号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月6日	(72) 発明者	松崎 良雄 東京都荒川区南千住3-28-70-901
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 弘男

(54) 【発明の名称】 高耐久性固体電解質燃料電池およびその製造方法

## (57) 【要約】 (修正有)

【課題】 固体電解質層と空気極との接触抵抗を低減し、電池の内部抵抗を低下させて出力密度が高く、耐久性の良い固体電解質燃料電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 固体電解質層の両面にそれぞれ空気極と燃料極とを配置してなる単電池と、セパレータとを交互に積層してなる固体電解質燃料電池において、前記固体電解質層と前記空気極 ( $\text{La}_{1-x} \text{A}_x$ )<sub>z</sub> ( $\text{Mn}_{1-x} \text{B}_x$ )<sub>z</sub>  $\text{O}_3$ 、 $\delta$ との間に層 ( $\text{CeO}_2$ )<sub>1-x</sub> ( $\text{LnO}$ )<sub>1-x</sub> を挟み、ここで、AはSr、Ca、Ba、Yのうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、BはCr、Ni、Mg、Co、Zr、Ce、Fe、A1のうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0.7 \leq y \leq 1.2$ 、 $\delta$ は過剰酸素、LnはSm、La、Nd、Gd、Ho、Dy、Y、Ybのうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、 $0 \leq X \leq 0.5$ とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質層の両面にそれぞれ空気極と燃料極とを配置してなる単電池と、隣接する単電池同士を電気的に直列に接続しつつ各単電池に燃料と酸化剤ガスとを分配するセバレータとを交互に積層してなる固体電解質燃料電池において、前記固体電解質層と前記空気極 ( $\text{La}_{1-x} \text{A}_x$ )<sub>y</sub>、( $\text{Mn}_{1-x} \text{B}_x$ )<sub>0.5</sub>δとの間に層 ( $\text{CeO}_2$ )<sub>1-x</sub>、( $\text{LnO}_{1.5}$ )<sub>x</sub> を挟んだことを特徴とする高耐久性固体電解質燃料電池。ここで、AはSr、Ca、Ba、Yのうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、BはCr、Ni、Mg、Co、Zr、Ce、Fe、A1のうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0.7 \leq y \leq 1.2$ 、δは過剰酸素、LnはSm、La、Nd、Gd、Ho、Dy、Y、Ybのうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、 $0 \leq X \leq 0.5$ である。

【請求項2】 前記 ( $\text{CeO}_2$ )<sub>1-x</sub>、( $\text{LnO}_{1.5}$ )<sub>x</sub> が ( $\text{CeO}_2$ )<sub>0.5</sub>、( $\text{SmO}_{1.5}$ )<sub>0.5</sub> であることを特徴とする請求項1に記載の高耐久性固体電解質燃料電池。

【請求項3】 前記 ( $\text{La}_{1-x} \text{A}_x$ )<sub>y</sub>、( $\text{Mn}_{1-x} \text{B}_x$ )<sub>0.5</sub>δにおいて  $y < 1$ 、AがSrであることを特徴とする請求項1に記載の高耐久性固体電解質燃料電池。

【請求項4】 請求項1に記載の高耐久性固体電解質燃料電池の製造方法において、前記固体電解質層の表面に ( $\text{CeO}_2$ )<sub>1-x</sub>、( $\text{LnO}_{1.5}$ )<sub>x</sub> をスクリーン印刷して焼成した後、その上に前記空気極 ( $\text{La}_{1-x} \text{A}_x$ )<sub>y</sub>、( $\text{Mn}_{1-x} \text{B}_x$ )<sub>0.5</sub>δ を印刷して焼成することを特徴とする高耐久性固体電解質燃料電池の製造方法。

【請求項5】 請求項1に記載の高耐久性固体電解質燃料電池の製造方法において、前記固体電解質層と前記空気極 ( $\text{La}_{1-x} \text{A}_x$ )<sub>y</sub>、( $\text{Mn}_{1-x} \text{B}_x$ )<sub>0.5</sub>δとの間に層 ( $\text{CeO}_2$ )<sub>1-x</sub>、( $\text{LnO}_{1.5}$ )<sub>x</sub> が介在するよう、前記空気極 ( $\text{La}_{1-x} \text{A}_x$ )<sub>y</sub>、( $\text{Mn}_{1-x} \text{B}_x$ )<sub>0.5</sub>δ および層 ( $\text{CeO}_2$ )<sub>1-x</sub>、( $\text{LnO}_{1.5}$ )<sub>x</sub> を共焼結技術により前記固体電解質層の表面に同時に焼成することを特徴とする高耐久性固体電解質燃料電池の製造方法。

【請求項6】 前記固体電解質層がテープキャストにより作成されたイットリア安定化ジルコニアの板であることを特徴とする請求項1に記載の高耐久性固体電解質燃料電池。

【請求項7】 前記固体電解質層がCVD/EVD法、イオンプレーティング法または共焼結法によりNi/YSZ基板上に成膜された  $100 \mu\text{m}$  以下のイットリア安定化ジルコニアの膜であることを特徴とする請求項1に記載の高耐久性固体電解質燃料電池。

【請求項8】 前記 ( $\text{CeO}_2$ )<sub>1-x</sub>、( $\text{LnO}_{1.5}$ )<sub>x</sub>

の原料が、この組成の粉体と金属有機化合物の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の高耐久性固体電解質燃料電池。

【請求項9】 前記金属有機化合物がCeのオクチル酸塩であり、前記粉体が ( $\text{CeO}_2$ )<sub>0.5</sub>、( $\text{SmO}_{1.5}$ )<sub>0.5</sub> の組成であり、この粉体と金属有機化合物の混合物を電解質上にスクリーン印刷することを特徴とする請求項1に記載の高耐久性固体電解質燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 10 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高耐久性固体電解質燃料電池およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、例えば空気と水素をそれぞれ、酸化剤ガスおよび燃料ガスとして、燃料が本来持っている化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する燃料電池が、省資源、環境保護の観点から注目されており、特に固体電解質燃料電池は発電効率が高く、廃熱を有効に利用できるなど多くの利点を有するため研究、開発が進んでいる。

【0003】 図5は固体電解質燃料電池の概略構成を示す図である。

【0004】 固体電解質燃料電池に水素やメタンなどの燃料ガスと、空気や酸素などの酸化剤ガスとを供給するため、固体電解質燃料電池のセバレータおよび固体電解質層1にそれぞれのガスの給排気孔を設け、この孔から各単電池の各電極面に各ガスを給排気するようにしたものを内部マニホールド形式と称している。平板型固体電解質燃料電池は、イットリアなどをドープしたジルコニア焼結体 (YSZ) からなる平板型固体電解質層1の両面に、それぞれ ( $\text{La}_x \text{Sr}_{1-x} \text{MnO}_3$ ) の空気極3と、Ni/YSZサーメットの燃料極2とを配置してなる平板状単電池と、隣接する単電池同士を電気的に直列に接続し、かつ各単電池に燃料ガスと酸化剤ガスとを分配するセバレータとを交互に積層し、燃料極2とセバレータの燃料ガス流通路側との間に金属メッシュを介在し、単電池の固体電解質層1とセバレータの間にそれぞれシール剤またはスペーサを介在してスタッカード積層したものである。各単電池の燃料極2の電極面に燃料ガスを接触させ、かつ空気極3に酸化剤ガスを接触させることにより、固体電解質層1と燃料極2との界面4、固体電解質層1と空気極3との界面5では、それぞれ反応が起り、この反応により両極間に起電力が発生し、負荷6に電流が流れるように構成されており、電池性能は電極の構造に大きく左右される。

【0005】 空気極3には、通常、ペロブスカイト型の導電性酸化物が用いられている。また、このような空気極3を形成するには、前述の導電性酸化物の粉末を固体電解質層1の表面上に塗布または印刷して後焼成する方法が知られている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】空気極3は電極活性自体は良好であり、反応分極などは小さいが、固体電解質層1とのオーミックな接触抵抗が大きいという欠点があった。また、LaMnO<sub>3</sub>系酸化物は固体電解質層1のジルコニアと反応し、界面5(図5参照)にLa<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの高抵抗反応層(導電率は約2×10<sup>-4</sup>Scm<sup>-1</sup>である)を生成し、経時的に電池の内部抵抗を増大してしまう欠点がある。この反応性を抑制するために、Aサイト欠損させる方法もあるが、長時間の発電で、Mnがジルコニア中に拡散固溶し、結局はAサイト過剰となり反応層を生成してしまう。

【0007】本発明は上述の点にかんがみてなされたもので、固体電解質層1と空気極3との接触抵抗を低減し、電池の内部抵抗を低下させることにより、出力密度が高く、かつ耐久性の良い固体電解質燃料電池およびこれを安価に製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は固体電解質層の両面にそれぞれ空気極と燃料極とを配置してなる単電池と、隣接する単電池同士を電気的に直列に接続しつつ各単電池に燃料と酸化剤ガスとを分配するセバレータとを交互に積層してなる固体電解質燃料電池において、前記固体電解質層と前記空気極(La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>y</sub>(Mn<sub>1-z</sub>B<sub>z</sub>)O<sub>3-δ</sub>との間に層(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(LnO<sub>1-x</sub>)<sub>x</sub>を挟み、ここで、AはSr、Ca、Ba、Yのうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、BはCr、Ni、Mg、Co、Zr、Ce、Fe、Alのうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、0≤x≤0.5、0≤z≤0.5、0.7≤y≤1.2、δは過剰酸素、LnはSm、La、Nd、Gd、Ho、Dy、Y、Ybのうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、0≤X≤0.5であることを特徴とする。

【0009】また、望ましくは(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(LnO<sub>1-x</sub>)<sub>x</sub>が(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(SmO<sub>1-x</sub>)<sub>0.2</sub>で、かつy<1、AがSrである。

【0010】また、本発明は固体電解質層の表面に(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(LnO<sub>1-x</sub>)<sub>x</sub>をスクリーン印刷して焼成した後、その上に空気極(La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>y</sub>(Mn<sub>1-z</sub>B<sub>z</sub>)O<sub>3-δ</sub>を印刷して焼成するか、あるいは固体電解質層と空気極(La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>y</sub>(Cr<sub>1-z</sub>B<sub>z</sub>)O<sub>3-δ</sub>との間に層(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(LnO<sub>1-x</sub>)<sub>x</sub>が介在するように、空気極(La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>y</sub>(Mn<sub>1-z</sub>B<sub>z</sub>)O<sub>3-δ</sub>および層(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(LnO<sub>1-x</sub>)<sub>x</sub>を共焼結技術により固体電解質層の表面に同時に焼成することにより得られる。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明を図面に基づいて説明する。

## 【0012】図1は本発明による固体電解質燃料電池の

概略構成を示す図である。

【0013】本発明による固体電解質燃料電池は、YSZからなる固体電解質層1の片面に(La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>y</sub>(Mn<sub>1-z</sub>B<sub>z</sub>)O<sub>3-δ</sub>の空気極3と、Ni/YSZサーメットの燃料極2とを配置してなる単電池と、隣接する単電池同士を電気的に直列に接続し、かつ各単電池に燃料ガスと酸化剤ガスとを分配するセバレータ(図示せず)とを交互に積層してスタックにしたものである。ここで、AはSr、Ca、Ba、Yのうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、BはCr、Ni、Mg、Co、Zr、Ce、Fe、Alのうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、0≤x≤0.5、0≤z≤0.5、0.7≤y≤1.2、δは過剰酸素である。

【0014】固体電解質層の代表的なもとして、テーブキャストにより作成されたイットリア安定化ジルコニアの板や、CVD/EVD法、イオンプレーティング法または共焼結法によりNi/YSZ基板上に成膜された100μm以下のイットリア安定化ジルコニアの膜がある。

【0015】なお、本発明によれば、YSZの固体電解質層1と(La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>y</sub>(Mn<sub>1-z</sub>B<sub>z</sub>)O<sub>3-δ</sub>の空気極3との間に、(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(LnO<sub>1-x</sub>)<sub>x</sub>からなる層7を挟んでいる。(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(LnO<sub>1-x</sub>)<sub>x</sub>を略してSDCと称している。ここで、LnはSm、La、Nd、Gd、Ho、Dy、Y、Ybのうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、0≤X≤0.5である。SDC層7の厚さは凡そ10μmである。また、SDCは導電率が0.35Scm<sup>-1</sup>であり、YSZの2~6倍の導電性を有している。SDC層7の原料は、この組成の粉体と金属有機化合物の混合体である。

【0016】SDC層7を固体電解質層1にコーティングする方法には種々あるが、本発明ではスクリーン印刷法と金属有機化合物の熱分解法の組合せにより安価にコーティングを行う。また、SDC層7を固体電解質層1の上に単独に焼成し、その後SDC層7の上に空気極3を焼成してもよいが、SDC層7と空気極3を同時に固体電解質層1の上に焼成する共焼結技術を用いることもできる。果を示す図である。

【0017】図2は本発明の固体電解質燃料電池および従来の固体電解質燃料電池の耐久性能試験結果を示す図である。

【0018】図2はSDC層を有する本発明の固体電解質燃料電池(曲線Aで示す)と、SDC層を有しない従来の固体電解質燃料電池(曲線Bで示す)のそれぞれの燃料極2の電極面に燃料ガスを接触させ、かつ空気極3に酸化剤ガスを接触させて、両極間に起電力を発生させ、負荷6に電流0.3アンペアが流れたときの発生電圧(単位:V)を縦軸に、作動時間(単位:hr)を横軸にとった耐久性能試験の結果を示している。図2か

ら、曲線Bは作動時間が経過するにつれてだんだんと電圧が低下しているが、曲線Aでは電圧が低下せずほぼ水平を保っていることが判る。換言すれば、本発明の固体電解質燃料電池の耐久性能は従来のものに比較して明らかに向上的に向上している。これはSDC層の作用によるものと思われる。

## 【0019】

【実施例】厚さ100μmの3YSZ((ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.97</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.03</sub>)の電解質板の片面に厚さ30μmのNiO/YSZの燃料極を形成後、SDCをこの電解質板の反対面にスクリーン印刷し、1450°Cで焼成した。スクリーン印刷に用いたスラリーは(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(SmO<sub>1.0</sub>)<sub>0.2</sub>組成の粉体とCeのオクチル酸塩の混合物であった。その後、(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.15</sub>)<sub>0.9</sub>MnO<sub>1.8</sub>組成の空気極を印刷し、1150°Cで焼成した。このようにして作った単電池の部分断面構造を次の電子顕微鏡写真写真に示す。

【0020】図3は本発明の実施例の方法により製作した固体電解質燃料電池と従来の固体電解質燃料電池の性能試験結果を示す図である。

【0021】図3はSDC層を有する本発明の固体電解質燃料電池(曲線Cで示す)と、SDC層を有しない従来の固体電解質燃料電池(曲線Dで示す)のそれぞれの燃料極2の電極面に燃料ガスを接触させ、かつ空気極3に酸化剤ガスを接触させて、両極間に起電力を発生させ、負荷6に電流が流れたときの発生電圧(単位:V)を縦軸に、電流密度(単位:A/cm<sup>2</sup>)を横軸にとった性能試験の結果を示している。曲線C、曲線Dとともに電流密度の増大につれて発生電圧が低下しているが、曲線Cの方が低下の度合いが少ない。すなわち、SDC層を有する本発明の固体電解質燃料電池がSDC層を有しない従来の固体電解質燃料電池に比較して、内部抵抗が少なく、性能が優秀なこと示している。

【0022】図4は本発明の固体電解質燃料電池に使用する単電池の一部断面の電子顕微鏡写真である。

【0023】図4の電子顕微鏡写真において、一番上の層Aは空気極、その下の層BはSDC層、一番下の層Cは固体電解質層である。この写真から緻密で均一な組織のSDC層が固体電解質層と空気極の間にコーティングされていることがわかる。

## 【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は固体電解質層の両面にそれぞれ空気極と燃料極とを配置してなる

単電池と、隣接する単電池同士を電気的に直列に接続しつつ各単電池に燃料と酸化剤ガスとを分配するセパレータとを交互に積層してなる固体電解質燃料電池において、前記固体電解質層と前記空気極(La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>0.9</sub>(Mn<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>)O<sub>1.8</sub>δとの間に層(CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(LnO<sub>1.0</sub>)<sub>x</sub>を挟み、ここで、AはSr、Ca、Ba、Yのうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、BはCr、Ni、Mg、Co、Zr、Ce、Fe、A1のうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、0≤x≤0.5、0≤z≤0.5、0.7≤y≤1.2、δは過剰酸素、LnはSm、La、Nd、Gd、Ho、Dy、Y、Ybのうちのいずれか一つまたは二つ以上の組合せ、0≤X≤0.5としたので、次のような優れた効果が得られる。

(1) 単電池内の接触抵抗の低減により固体電解質燃料電池の内部抵抗が低減し、その出力密度が向上した。

(2) 固体電解質層と空気極との界面にLa、Zr、O<sub>2</sub>などの高抵抗反応層を生成しないので、固体電解質燃料電池の耐久性能が向上した。

(3) スクリーン印刷法と金属有機化合物の熱分解法を組み合わせにより、安価にSDCのコーティングが可能となった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による固体電解質燃料電池の概略構成を示す図である。

【図2】本発明の固体電解質燃料電池および従来の固体電解質燃料電池の耐久性能試験結果を示す図である。

【図3】本発明の実施例の方法により製作した固体電解質燃料電池と従来の固体電解質燃料電池の性能試験結果を示す図である。

【図4】本発明の固体電解質燃料電池に使用する単電池の一部断面の粒子構造の電子顕微鏡写真である。

【図5】固体電解質燃料電池の概略構成を示す図である。

## 【符号の説明】

1 固体電解質層

2 燃料極

3 空気極

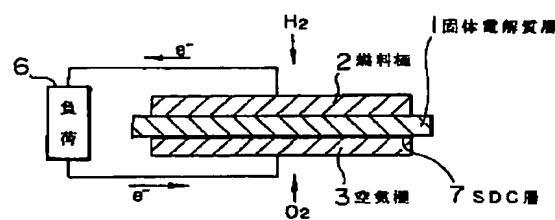
4 界面

5 界面

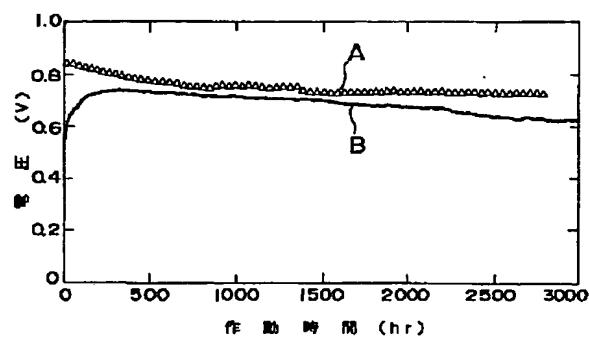
6 負荷

7 SDC層

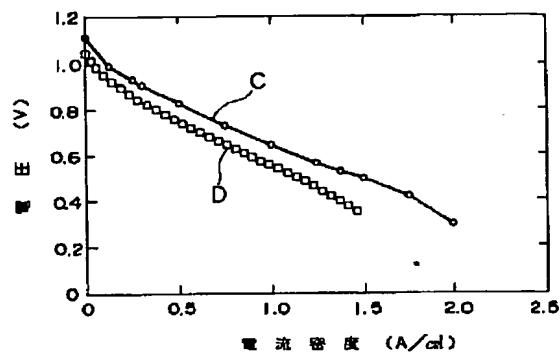
【図1】



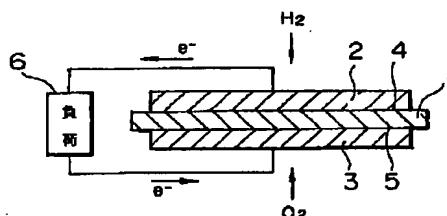
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】



---

フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>6</sup>  
H 0 1 M 8/12

識別記号 庁内整理番号  
F I  
H 0 1 M 8/12

技術表示箇所